

Accession Nbr :

1977-45270Y [26]

Title :

Continuous polymerisation of caprolactam - using water as initiator, in a vertical reactor tube with a stirred primary polymerisation zone

Derwent Classes :

A23

Patent Assignee :

(BADI) BASF AG

Nbr of Patents :

12

Nbr of Countries :

9

Patent Number :

■ BE-849851 A 19770624 DW1977-26 *

■ DE2558480 A 19770707 DW1977-28

■ NL7614154 A 19770628 DW1977-28

■ JP52080397 A 19770706 DW1977-33

■ FR2336432 A 19770826 DW1977-43

■ CH-602825 A 19780815 DW1978-37

■ GB1563933 A 19800402 DW1980-14

■ CA1076743 A 19800429 DW1980-20

■ US4204049 A 19800520 DW1980-22

■ DE2558480 C 19850307 DW1985-11

■ JP85026139 B 19850621 DW1985-29

■ NL-180431 B 19860916 DW1986-41

Priority Details :

1975DE-2558480 19751224

IPC s :

C08G-069/16

Abstract :

BE-849851 A

Process for continuous polymerisation of epsilon-caprolactam (I) in a vertical tubular reactor in the presence of water as initiator, with circulator of the prod. from top to bottom of the reactor, comprises (1) partially polymerising the (I) in a first reaction zone with mechanical stirring and (2) continuing the polymerisation in subsequent zones to the required degree of polymerisation and (3) recovering molten poly-epsilon-caprolactam at the base of the column.

Polymerisation is carried out under a uniform overpressure (p) of 0.2-0.9 bar in all the zones, while the temp. (t degrees C) in the first zone is 260-295 degrees C, providing that $t \leq 265 + 43 p$. Generally 20-70wt.% of the (I) is polymerised in the first stage and 0.4-0.7wt.% water (on (I)) is added as initiator.

Pref. the overpressure in the reactor is 0.25-0.75 bar.

Process gives rapid polymerisation of the (I) into high quality polymer, and thus increases the effective space/time yield from the appts.

Manual Codes :

CPI: A05-F03 A10-D03

Update Basic :

1977-26

Update Equivalents :

1977-28; 1977-33; 1977-43; 1978-37; 1980-14; 1980-20; 1980-22; 1985-11;
1985-29; 1986-41

⑤

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

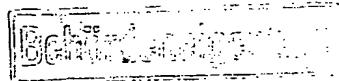
DEUTSCHES



PATENTAMT

Int. Cl. 2:

C 08 G /16



⑪

Offenlegungsschrift 25 58 480

⑫

Aktenzeichen: P 25 58 480.9

⑬

Anmeldetag: 24. 12. 75

⑭

Offenlegungstag: 7. 7. 77

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

⑲

Bezeichnung: Verfahren zur Polymerisation von ε-Caprolactam

⑳

Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

㉑

Erfinder: Kunde, Joachim, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal;
Hoerauf, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen;
Matthies, Paul, Dipl.-Chem. Dr., 6900 Heidelberg

㉒

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DT-OS	14 95 011	= US	35 65 866
= GB	9 38 652	DL	48 690
DT-OS	14 95 198	DL	54 809
= CH	4 54 459	CH	3 42 752
= BE	6 69 729	GB	7 63 746
= GB	11 13 357	US	34 58 482

2558480

Patentanspruch

Verfahren zur kontinuierlichen Polymerisation von ϵ -Caprolactam in Gegenwart von Wasser als Initiator in einem senkrecht stehenden, von oben nach unten durchströmten Rohrreaktor, bei dem das ϵ -Caprolactam bei erhöhter Temperatur in einer ersten, mechanisch durchmischten Reaktionszone teilweise polymerisiert und in weiteren Reaktionszonen bis zum gewünschten Polymerisationsgrad weiterpolymerisiert wird und dann Poly- ϵ -caprolactam schmelzflüssig ausgetragen wird, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation unter einem in allen Reaktionszonen gleichbleibenden Überdruck von 0,2 bis 0,9 bar durchführt und die Temperatur in der ersten Reaktionszone im Bereich von 260 bis 295°C unter gleichzeitiger Einhaltung der Bedingung $t \leq 265 + 43 p^{\circ}\text{C}$ hält, wobei p den Zahlenwert des Überdruckes in bar bedeutet.

BASF Aktiengesellschaft

709827/0832

Unser Zeichen: O.Z. 31 765 Rae/DK

6700 Ludwigshafen, 23.12.1975

Verfahren zur Polymerisation von ϵ -Caprolactam

Es ist bekannt, Poly- ϵ -caprolactam durch drucklose kontinuierliche Polymerisation bei erhöhter Temperatur in senkrecht stehenden, von oben nach unten durchströmten Polymerisationsrohren, sogenannten VK-Rohren, die auch in Zonen oder Abschnitte unterteilt sein können, herzustellen. Es ist ferner bekannt, in der ersten Polymerisationszone die Lactamschmelze mechanisch zu rühren (vgl. DT-AS 14 95 198). In dieser ersten Polymerisationszone kann man Temperaturen von 260°C praktisch nicht übersteigen, da sonst wegen der Flüchtigkeit des ϵ -Caprolactams - insbesondere bei Gegenwart von Wasser - die Verluste zu groß werden und außerdem die Polymerisationsgeschwindigkeit stark zurückgeht, da das als Initiator verwendete Wasser teilweise verdampft. Angaben, daß man die Caprolactamschmelze auf 240 bis 280°C erwärmt, können daher nur so verstanden werden, daß man zunächst nur auf etwa 240 bis 250°C erhitzt und erst im Laufe der fortschreitenden Polymerisation die Temperatur über 260°C steigert. Die kontinuierliche Polymerisation von ϵ -Caprolactam im VK-Rohr führt zu Poly- ϵ -caprolactam guter Qualität, das Verfahren erfordert aber lange Reaktionszeiten, beispielsweise 15 bis 20 Stunden.

Außer der kontinuierlichen drucklosen Polymerisation im VK-Rohr sind auch kontinuierliche Verfahren mit einer oder mehreren Druckstufen bekannt. In der DT-PS 916 589 ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyamiden beschrieben, bei dem die polymerisierende Schmelze mehrfach von einer Stufe höheren Drucks zu einer Stufe niederen Drucks gelangt. Bei diesem mehrstufigen Verfahren sind die einzelnen Reaktionsstufen alternierend über Entspannung und Druckerhöhung miteinander verbunden. Eine solche Arbeitsweise ist kompliziert und läßt sich auf VK-Rohre nicht unmittelbar anwenden. In der GB-PS 763 746 ist ein Verfahren zur

kontinuierlichen Polymerisation von ϵ -Caprolactam beschrieben, bei dem man die Polymerisation im geschlossenen, vollständig gefüllten Gefäß bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck in Gegenwart von maximal 1 % Wasser als einzigem reaktionsfördernden Agens durchführt. Da dieses Verfahren ohne Kettenregler arbeitet und eine anschließende Direktverspinnung bedingt, ist es nicht allgemein anwendbar. Das Verfahren wird bei Drücken zwischen 5 und 35 atm durchgeführt, d.h. bei Drücken, für die die üblichen VK-Rohre nicht ausgelegt sind.

Es ist daher wünschenswert, bei der kontinuierlichen Polymerisation im VK-Rohr eine Reaktionsbeschleunigung herbeizuführen, um die Raum-Zeit-Ausbeute zu verbessern, wobei selbstverständlich die Qualität des Polymeren unverändert im Vergleich zu herkömmlichen Polymerisaten sein soll.

Es wurde nun gefunden, daß man ϵ -Caprolactam in Gegenwart von Wasser als Initiator in einem senkrecht stehenden, von oben nach unten durchströmten Rohrreaktor, bei dem das Caprolactam bei erhöhter Temperatur in einer ersten, mechanisch gerührten Reaktionszone teilweise polymerisiert und in weiteren Reaktionszonen bis zum gewünschten Polymerisationsgrad weiterpolymerisiert wird und dann Poly- ϵ -Caprolactam schmelzflüssig ausgetragen wird, in sehr viel kürzerer Zeit polymerisiert, wenn man die Polymerisation unter einem in allen Reaktionszonen gleichbleibenden Überdruck von 0,2 bis 0,9 bar durchführt und die Temperatur in der ersten Reaktionszone im Bereich von 260 bis 295°C unter gleichzeitiger Einhaltung der Bedingung $t \leq 265 + 43 p$ °C hält, wobei p den Zahlenwert des Überdruckes in bar bedeutet.

Die Polymerisation erfolgt in einem senkrecht stehenden, von oben nach unten durchströmten Rohrreaktor, wie er unter der Bezeichnung VK-Rohr in der Literatur vielfach beschrieben ist. In der ersten Polymerisationszone, die etwa 20 bis 40 % des Volumens des Rohrreaktors umfaßt, erfolgt eine teilweise Polymerisation, bei der die Caprolactamschmelze zu etwa 20 bis 70 % in Polymerisat übergeht. In dieser ersten Zone wird die Schmelze mechanisch durchmischt. Die Weiterpolymerisation bis zum gewünschten Polymeri-

. 4.

sationsgrad erfolgt in mehreren anschließenden Reaktionszonen, in denen die Temperatur ziemlich genau geregelt wird, meist über Wärmetauscher, wobei man in der zweiten Reaktionszone Temperaturen von 260 bis 300°C einhält und dann bis zum Austrag auf etwa 240 bis 280°C einstellt. Der Austrag kann z.B. über Austragschnecken oder Zahnradpumpen erfolgen. Das Polymerisat wird dann als Band oder Faden abgenommen und granuliert. Man kann aber auch eine Spinnanlage unmittelbar folgen lassen.

Entsprechend der Erfindung hält man nun im Rohrreaktor einen einheitlichen Überdruck von 0,2 bis 0,9 bar, vorzugsweise von 0,25 bis 0,75 bar, und zwar bereits in der ersten Polymerisationszone. In Wirklichkeit liegen natürlich im Reaktor selbst etwas unterschiedliche Drücke vor, da der statische Druck der Flüssigkeitssäule nicht zu vernachlässigen ist.

Die für den Überdruck angegebenen Zahlenwerte beziehen sich auf den Dampfraum über der ersten Reaktionszone. Der Druck in der Schmelze ist an jedem Punkt um den hydrostatischen Druck der darüber befindlichen Flüssigkeitssäule erhöht. Die Entspannung der Schmelze auf Normaldruck erfolgt beim Austrag aus dem VK-Rohr.

Der Dampfraum über der ersten Reaktionszone ist von Caprolactam-dampf, Wasserdampf und eventuell als Spülgas verwendeten Inertgasen, z.B. Stickstoff, erfüllt. Der gewünschte Überdruck kann durch entsprechende Erhöhung der Temperatur der ersten Reaktionszone erzeugt werden, indem man den Dampfraum gegen die Außenatmosphäre abschließt. Bei Verwendung von Spülgas kann man auch so verfahren, daß man zuerst den gewünschten Druck durch entsprechendes Aufpressen von Spülgas erzeugt und erst dann die gewünschte Temperatur einstellt. Zur Aufrechterhaltung des gewünschten Überdrucks kann man z.B. den Dampfraum über der Schmelze in der ersten Reaktionszone gegen die Atmosphäre in entsprechender Höhe abtauchen. Andererseits kann der Druck auch durch ein Regelventil konstant gehalten werden. Zur Spülung des Dampfraumes verwendete Inertgase können durch das Tauchrohr bzw. das Regelventil entweichen.

Außer dem als Initiator erforderlichen Wasser können Kettenregler, Beschleuniger, modifizierende Comonomere, Stabilisatoren, Mattierungsmittel und andere Effektsubstanzen in bekannter Weise zugesetzt werden.

Wasser wird als Initiator in einer Menge von mindestens 0,2 Gew.%, vorzugsweise 0,4 - 0,7 Gew.%, bezogen auf das eingesetzte Caprolactam angewandt. Überschüssiges Wasser kann aus der ersten Reaktionszone verdampfen. Größere Mengen an Wasser als angegeben sind im allgemeinen unerwünscht, da zur Verdampfung des Überschusses große zusätzliche Wärmemengen zugeführt werden müssen. Größere Mengen an Wasser, z.B. bis 15 %, können aber in Sonderfällen angewendet werden, z.B. als Träger zur Einbringung eines der oben genannten Zusätze wie z.B. eines Beschleunigers oder Mattierungsmittels.

Aufgrund der Anwendung des Überdrucks ist es möglich, bereits in der ersten Polymerisationszone Temperaturen über 260°C einzuhalten, ohne das für den Ablauf der Polymerisation erforderliche Wasser zu verdampfen. Bei einer drucklosen Ausführung lassen sich diese Temperaturen in der ersten Polymerisationszone nicht erreichen.

Für das Verfahren eignen sich übliche VK-Rohre, bei denen die erste Reaktionszone mechanisch durchmischt wird und in den nachfolgenden Polymerisationszonen die Temperatur innerhalb der angegebenen Bereiche relativ eng geregelt wird. Zur Beeinflussung der Strömungsprofile kann man auch an sich bekannte Einbauten verwenden.

Das neue Verfahren gestattet, mit sehr geringem apparativem Aufwand VK-Rohre außerordentlich flexibel zu betreiben, insbesondere die Polymerisationskapazität zu erhöhen, d.h. die Raum-Zeit-Ausbeute zu verbessern. Das Verfahren wird in den nachfolgenden Beispielen weiter erläutert. Zur Charakterisierung der Produkte wurde die Lösungsviskosität nach Heißwasserextraktion der niedermolekularen Anteile und Trocknung des Produktes bestimmt; sie wird als rel. Viskosität einer 1%igen Lösung des Polyamids in 96%iger Schwefelsäure bei 25°C angegeben.

Beispiel 1

. 6.

Es wurde ein beheiztes VK-Rohr verwendet, bei dem die oberste (erste) Reaktionszone mit Hilfe eines Rührers durchmischt wird und bei dem die Temperatur in den nach unten anschließenden Reaktionszonen durch Wärmetauscher beeinflußt werden kann. Der Überdruck wurde durch Abtauchung der Dampfphase über der ersten Reaktionszone gegenüber der Außenatmosphäre eingestellt. Das Füllvolumen des VK-Rohres betrug 270 Liter, wovon die erste, durchmischte Reaktionszone 70 Liter umfaßte.

Geschmolzenes Caprolactam mit einem Gehalt von 0,5 Gew.% Wasser wurde bei 0,26 bar Überdruck mit einer Geschwindigkeit von 22 kg/Std. am oberen Ende dem VK-Rohr zugeführt. Die Temperatur in der ersten, durchmischten Reaktionszone betrug 270°C. Die in den anschließenden Reaktionszonen freiwerdende Polymerisationswärme wurde durch entsprechende Kühlung mittels Wärmetauschern abgeführt, so daß die Temperatur kurz vor der Austragspumpe wiederum 270°C betrug. Das Produkt hatte einen Gehalt an extrahierbaren niedermolekularen Anteilen von 12,7 % und eine rel. Viskosität von 3,01 (nach Extraktion und Trocknung). Die Eigenschaften waren annähernd die gleichen wie bei dem nachstehend beschriebenen Vergleichsversuch.

Der Vergleichsversuch wurde bei Normaldruck mit einem Durchsatz von 18 kg/Std. und einer Temperatur von 257°C in der ersten Reaktionszone unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Der Extraktgehalt betrug 12,4 % und die rel. Viskosität 3,03. Unter den Bedingungen des Beispiels 1 war die Polymerisationskapazität also von 18 auf 22 kg/Std., d.h. um etwa 22 % gesteigert.

Beispiel 2

In dem VK-Rohr von Beispiel 1 wurde geschmolzenes Caprolactam mit einem Gehalt von 0,5 Gew.% Wasser als Initiator und 0,15 Gew.% Propionsäure als Kettenregler bei einem Überdruck von 0,26 bar mit einer Geschwindigkeit von 20 kg/Std. zugeführt. Die Temperatur der

ersten Reaktionszone betrug 270°C , die Temperatur vor der Austragspumpe betrug 266°C . Das Produkt hatte einen Extraktgehalt von 10,9 % und eine rel. Viskosität von 2,59.

Beispiel 3

Der Versuch von Beispiel 2 wurde mit einer Temperatur von 274°C in der ersten Reaktionszone unter sonst gleichen Bedingungen wiederholt. Das Produkt hatte einen Extraktgehalt von 12,6 % und eine rel. Viskosität von 2,67. Die Erhöhung der Temperatur der ersten Reaktionszone von 270 auf 274°C hat also eine gewisse Extrakterhöhung bewirkt. Eine weitere Temperaturerhöhung über die durch die Beziehung $t \leq 265 + 43 p$ gegebene Grenze ($t = 276,1^{\circ}\text{C}$ bei 0,26 bar) führt zu einem weiter erhöhten Extraktgehalt, der unerwünscht ist.

Beispiel 4

In dem VK-Rohr von Beispiel 1 wurde Caprolactam mit einem Gehalt von 0,5 % Wasser und 0,15 % Propionsäure bei einem Überdruck von 0,75 bar mit einer Geschwindigkeit von 30,5 kg/Std. zugeführt. Die Temperatur der ersten Reaktionszone betrug 288°C , die Temperatur vor der Austragspumpe betrug 270°C . Das Produkt hatte einen Extraktgehalt von 12,3 % und eine rel. Viskosität von 2,50. Es war keine Produktschädigung erkennbar; die Farbe des Produkts war einwandfrei.